

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-210856

(43)Date of publication of application : 03.08.2001

(51)Int.Cl.

H01L 31/10

(21)Application number : 2000-017316

(71)Applicant : STAR MICRONICS CO LTD

(22)Date of filing : 26.01.2000

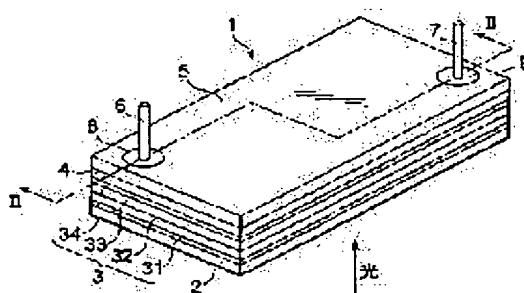
(72)Inventor : KOSUGI TSUYOSHI
SASAKURA KOICHI
MURANAKA AKINORI

(54) ULTRAVIOLET RAY DETECTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ultraviolet ray detector which can prevent the deterioration of an adhesive due to ultraviolet ray, by a simple structure.

SOLUTION: This ultraviolet ray detector 1 is provided with a first electrode layer 31 formed on a glass substrate 2 which can transmit an ultraviolet ray, semiconductor materials 32 and 33 which are directly formed on the first electrode layer 31 and senses an entry of ultraviolet ray so as to generate a carrier as well as absorb the ultraviolet ray, a second electrode layer 34 formed on the semiconductor materials 32 and 33, and a protection member 5 adhered to the second electrode layer 34 by means of an adhesive 4. The semiconductor materials 32 and 33 are protected by the protection member 5 fitted by means of the adhesive 4, however, the semiconductor materials 32 and 33 themselves absorb the ultraviolet ray. Thus, the deterioration of the adhesive 4 can be prevented.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-210856

(P2001-210856A)

(43) 公開日 平成13年8月3日 (2001.8.3)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 L 31/10

識別記号

F I

H 0 1 L 31/10

テームコード^{*} (参考)

H 5 F 0 4 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-17316 (P2000-17316)

(22) 出願日 平成12年1月26日 (2000.1.26)

(71) 出願人 000107642

スター精密株式会社

静岡県静岡市中吉田20番10号

(72) 発明者 小杉 津代志

静岡県静岡市中吉田20番10号 スター精密株式会社内

(72) 発明者 笹倉 幸一

静岡県静岡市中吉田20番10号 スター精密株式会社内

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外3名)

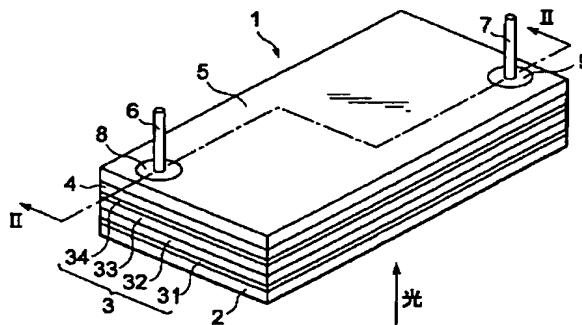
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外線検出装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 紫外線による接着剤劣化を簡易な構成で抑制可能な紫外線検出装置を提供する。

【解決手段】 本紫外線検出装置1は、紫外線透過性のガラス基板2上に形成された第1電極層31と、第1電極層31上に直接形成され紫外線の入射に感応してキャリアを発生すると共に紫外線を吸収する半導体材料32、33と、半導体材料32、33上に形成された第2電極層34と、第2電極層34上に接着剤4を介して接着された保護部材5とを備えている。半導体材料32、33は接着剤4を介して取付けられた保護部材5によって保護されるが、半導体材料32、33自身は紫外線を吸収するので、接着剤4の劣化が抑制される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 紫外線透過性のガラス基板上に形成された第 1 電極層と、前記第 1 電極層上に直接形成され紫外線の入射に感応してキャリアを発生すると共に紫外線を吸収する半導体材料と、前記半導体材料上に形成された第 2 電極層と、前記第 2 電極層上に接着剤を介して接着された保護部材とを備えることを特徴とする紫外線検出装置。

【請求項 2】 前記第 1 及び第 2 電極層にそれぞれ電気的に接続された第 1 及び第 2 取出電極を更に備えることを特徴とする請求項 1 に記載の紫外線検出装置。

【請求項 3】 前記半導体材料は、紫外線の入射に感応してキャリアを発生する p n 接合を有し、前記 p n 接合は互いに隣接した p 型半導体層および n 型半導体層から構成されることを特徴とする請求項 1 に記載の紫外線検出装置。

【請求項 4】 前記保護部材はセラミックからなることを特徴とする請求項 1 に記載の紫外線検出装置。

【請求項 5】 前記保護部材は厚さ 100 μ m 未満のセラミックシートであることを特徴とする請求項 4 に記載の紫外線検出装置。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線検出装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の紫外線検出装置は特開平 11-68126 号公報に記載されている。同装置は、紫外線検出素子を凹型パッケージ内に収容し、当該パッケージの開口端に接着剤を塗布し、これをカバーガラスで封止している。接着剤は、有機化合物が重合し、硬化したものである。比較的エネルギーの高い紫外線が、これに照射されると、有機化合物同士の結合手が切断される等して、当該接着剤が劣化する。そこで、従来の紫外線検出器においては、接着剤の劣化を抑制するための遮蔽部材をカバーガラス上面に設けている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しなしながら、従来の紫外線検出装置は接着剤の劣化を抑制するための遮蔽部材を新たに必要とするため、装置構成部品点数が増加する。本発明は、このような課題を解決するためになされたものであり、紫外線に感応する半導体材料を保護しつつも紫外線による接着剤劣化を簡易な構成で抑制可能な紫外線検出装置を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明に係る紫外線検出装置は、紫外線透過性のガラス基板上に形成された第 1 電極層と、第 1 電極層上に直接形成され紫外線の入射に感応してキャリアを発生すると共に紫外線を吸収する半導体材料と、半導体材料上

に形成された第 2 電極層と、第 2 電極層上に接着剤を介して接着された保護部材とを備えることを特徴とする。

【0005】本発明の紫外線検出装置によれば、第 1 及び第 2 電極層間に位置する半導体材料がガラス基板を介して入射する紫外線に感応してキャリアを発生する。これらの材料は第 2 電極層上に接着された保護部材によって保護されているが、ここに用いられる接着剤は、紫外線透過性のガラス基板側からみると、紫外線吸収を行う半導体材料によって遮蔽されている。したがって、本装置によれば、紫外線に感応する半導体材料を保護しつつも、半導体材料自身が紫外線による接着剤劣化を抑制することができる。

【0006】なお、半導体材料内で発生したキャリアは、第 1 及び第 2 電極層にそれぞれ電気的に接続された第 1 及び第 2 取出電極から取出すことができる。

【0007】更に、半導体材料は、紫外線の入射に感応してキャリアを発生する p n 接合を有し、この p n 接合は互いに隣接した p 型半導体層および n 型半導体層から構成されることが好ましい。

【0008】また、保護部材はセラミックであることが好ましい。セラミックは遮光性を有するため、ガラス基板とは反対側からの光の接着剤及び半導体材料への入射が抑制される。また、ガラス基板、セラミック保護部材は共に硬いため、これらによって挟まれた半導体材料は、外部から機械的に保護され、また、外気からも保護される。特に、保護部材が厚さ 100 μ m 未満のセラミックシートである場合には、セラミックシートは僅かな弾性或いは可撓性を有するため、製造時にこれを貼着する際に、接着剤中に気泡が入らないようにこれを撓ませることができ、また、これを構成するセラミックの材料の量も少量でよいこととなる。

【0009】セラミックシートを採用した場合、ガラス基板上に積層される各々の層、すなわち、半導体材料、第 1 及び第 2 電極層、接着剤、セラミックシートが全体としてシート状に形成されることとなる。ガラス基板を薄くすれば、ガラス基板を含めた全体がシート状の紫外線検出装置となる。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る紫外線検出装置の好適な実施形態について添付図面を参照して説明する。なお、各図において、同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明は省略する。

【0011】（第 1 実施形態）図 1 は、第 1 実施形態に係る紫外線検出装置の斜視図、図 2 は図 1 に示した紫外線検出装置の I I - I I 矢印線断面図である。本装置 1 は、紫外線（光）入射側から順に、紫外線透過性ガラス基板 2、第 1 電極層 31、n 型半導体層 32、p 型半導体層 33、第 2 電極層 34、接着剤 4 及び保護部材 5 を積層してなる。すなわち、ガラス基板 2 上に、各層 31、32、33、34 を順次形成し、最後に、第 2 電極

層34上に接着剤4を介して保護部材5を貼り付ける。
 なお、第2電極層34がp型半導体層33の一部領域にのみ形成されている場合には、p型半導体層33の残余の領域に接着剤4が接触する。

【0012】ここで、第1電極層31、n型半導体層32、p型半導体層33及び第2電極層34は、紫外線カットフィルタ膜3を構成しており、半導体材料であるn型半導体層32及びp型半導体層33は、pn接合を構成しており、紫外線の入射に感応してキャリアを発生すると共に当該紫外線を吸収する。

【0013】このように紫外線に吸収波長帯のある半導体材料は複数存在するが、本例では、好適な組み合わせとして、n型半導体層32がTiO₂であり、p型半導体層33がNiOであるとする。なお、紫外線入射側の電極層31は、紫外線透過性の材料からなる。

【0014】保護部材5は、セラミックからなる厚さ100μm未満のセラミックシートであり、これには厚み方向に2つの孔が設けられている。

【0015】セラミックシート5は、セラミック原料粉を乳化液で練って調合し、圧延成形した後、焼成して形成する。セラミックシート5の厚みを100μm未満、特に30～50μmにするためには、セラミックを圧延する際に、ゲル状のセラミック原料にブレード（へら）を押し当てつつ移動させることにより、これを薄く引き延ばせばよい。この手法は所謂ブレード法と呼称される。

【0016】保護部材5の形状は長方形であり、その1つの対角線上に上記2つの孔が位置する。また、保護部材5の前記孔の一方の直下領域は第1電極層31の表面まで貫通しており、孔の他方の直下領域は第2電極層34の表面まで貫通している。すなわち、一方の孔の直下領域に位置する接着剤4、第2電極層34、p型半導体層33及びn型半導体層32層、及び他方の孔の直下領域に位置する接着剤4は除去されている。

【0017】また、第1電極層31の表面に接続されたピン状の取出電極6、第2電極層34の表面に接続されたピン状の取出電極7が、前記除去によって形成された空間内を内部から外部に向けて貫通しており、この空間内はシリコンゴム材料8、9によって埋められている。シリコンゴム材料8、9は耐熱性及び絶縁性に富む材料であり、これらの材料の代わりにエポキシ系樹脂接着剤を用いることもできる。

【0018】なお、取出電極6及び7は、紫外線カットフィルタ膜3の形成後、別工程にて形成される。

【0019】次に、紫外線カットフィルタ膜3について詳説する。紫外線カットフィルタ膜3は、透明な導電性膜からなりガラス基板2の表面を被覆する第1電極層31、この第1電極層31を被覆するn型TiO₂層32、n型TiO₂層32を被覆するp型NiO層33、

及び透明な導電性膜からなりp型NiO層33を被覆する第2電極層34から構成される。

【0020】n型TiO₂層32、p型NiO層33は、その境界にヘテロ接合のpn接合を構成している。このpn接合に透明ガラス基板2を介して紫外域（波長300～400nm）の光が入射すると、この入射光に感応して電子-正孔対（キャリア）が発生する。発生したそれぞれのキャリアは、第1電極層31から取出電極6を経て、及び、第2電極層34から取出電極7を経て、光電流として外部に取り出せる。本実施形態の紫外線検出装置は、紫外線を含む太陽光が入射する場合には太陽電池としてpn接合順方向に流れる光電流を出力し、単なる紫外線検知器として機能させる場合にはpn接合に逆方向バイアスを印加する。

【0021】透明ガラス基板2を介して紫外域の光をpn接合まで到達させて光吸収を行わせるためには、透明ガラス基板2、第1電極層31、n型TiO₂層32、p型NiO層33及び第2電極層34の各エネルギーバンドギャップを入射光の光エネルギー（これは光の波長に反比例する）を考慮して設定しなければならない。

【0022】少なくとも紫外域の光を透明ガラス基板2を介してpn接合まで到達させるためには、透明ガラス基板2及び第1電極層31のバンドギャップエネルギー（単位：eV）を紫外域の光のエネルギー（単位：eV）よりも大きくしておかなければならない。

【0023】光のエネルギーE（単位：eV）と光の波長λ（単位：nm）との間には、以下に示す式（1）の関係が成立することが知られている。

$$E = C / \lambda \quad (C \text{ は、所定の係数}) \cdots (1)$$

紫外域の光の波長は、概ね、300～400nmである。したがって、上記観点から、各層の材料/エネルギーバンドギャップを表1の通り設定した。

【0024】

【表1】

第2電極層26	: SnO ₂ / 4.0 eV
p型NiO層25	: NiO / 4.0 eV
n型TiO ₂ 層24	: TiO ₂ / 3.2 eV
第1電極層23	: SnO ₂ / 4.0 eV
透明ガラス板22	: ガラス / 4.0 eV

【0025】また、紫外線透過の観点からは、ガラス基板2及び第1電極層31の厚みは薄いことが望ましいが、薄すぎる場合には、機械的強度が低下し、また、pn接合を構成する部分では紫外域の光の吸収効率が低下する。したがって、これらの観点から、各層の厚み/好適な厚みの範囲は、表2のように設定した。

【0026】

【表2】

第2電極層26	: 10nm~10000nm/30nm~3000nm
p型NiO層25	: 1nm~30μm/10nm~10μm
n型TiO ₂ 層24	: 1nm~30nm/10nm~10μm
第1電極層23	: 5nm~5000nm/20nm~2000nm
透明ガラス板22	: 0.01mm~50mm/0.1mm~10mm

【0027】第2電極層34の上面には、エポキシ系樹脂からなる接着剤層4によって、セラミックシート5が接着されている。セラミックシート5は、第2電極層34 10 あるいはp型NiO層33を外部から保護する。セラミックは機械的に硬く、化学的に安定である。また、セラミックシート5は、接着剤塗布の際に内部に気泡が入らないように、多少の弾性或いは可撓性を有する程度に薄

く、取り扱い時に破損しない程度に厚いことが望ましい。このような観点から、セラミックシート5及び接着剤層4の厚み/好適な厚みの範囲は、表3のように設定した。

【0028】

【表3】

セラミックシート5 : 30μm~2mm/50μm~100μm

接着剤層4 : 0.01mm~1mm/0.1mm~0.5mm

【0029】上記では、シート状の紫外線検出装置について説明したが、以下ではタイル状の紫外線検出装置について説明する。

【0030】(第2実施形態)図3は第2実施形態に係るタイル状の紫外線検出装置の平面図、図4は図3に示した紫外線検出装置のI-V矢印線断面図、図5は第2実施形態に係る紫外線検出装置を一部破断して示す斜視図である。

【0031】本装置においては、第1電極層31の一部が露出するように半導体層32、33及び第2電極層34の一部分が切り欠かれており、当該第1電極層31の露出面及び第2電極層34表面上に薄膜又は板状の取出電極6及び7をそれぞれ貼り付けてある。なお、取出電極6及び7は、基板2の厚み方向に垂直な方向に延びて 30 いる。

【0032】また、保護部材5に孔は穿設されており、その厚みも比較的厚い。更に、接着剤層4は第2電極層34の直上領域ばかりでなく、ガラス基板2の露出面、第1電極層31の露出面及び側面、取出電極6の露出面、半導体層32、33の側面を被覆している。その他の構成は、第1実施形態と同一である。なお、接着剤層4はエポキシ系樹脂からなり保護部材5の厚みは2mmである。

【0033】以上、説明したように、上記第1及び第2 40 実施形態に係る紫外線検出装置1は、紫外線透過性のガラス基板2上に形成された第1電極層31と、第1電極層31上に直接形成され紫外線の入射に感応してキャリアを発生すると共に紫外線を吸収する半導体材料32、33と、半導体材料32、33上に形成された第2電極層34と、第2電極層34上に接着剤4を介して接着された保護部材5とを備えている。半導体材料32、33は接着剤4を介して取付けられた保護部材5によって保

護されるが、半導体材料32、33自身は紫外線を吸収するので、接着剤4の劣化が抑制される。

【0034】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0035】図1に示す構造の紫外線検出装置1は、①紫外線カットフィルタ膜の形成工程、②保護部材の貼着工程、及び③取出電極の取付工程を順次行って完成する。以下、詳説する。

【0036】①紫外線カットフィルタ膜の形成工程
図1に示す構造の紫外線検出装置1を製造するため、透明ガラス基板2として、1mm厚のソーダガラス板を採用し、この上に、順次、スプレー熱分解法により、第1電極層31としてSnO₂、n型TiO₂層32としてTiO₂、p型NiO層33としてNiO、第2電極層34としてSnO₂の膜を生成し、紫外線カットフィルタ膜3を形成した。各層の膜厚は、0.8から1.0μmの間になるように条件設定した。

【0037】上記実施例に用いられる各層の製膜条件について詳細に説明する。

【0038】上記透明ガラス板2として、予めフッ素ドープSnO₂からなる電極層付き透明ソーダガラス板(旭硝子社製U膜:A110U80)を使用した。

【0039】上記実施例に用いられる各層は、上記のスプレー熱分解法を用いて生成した。すなわち、溶媒中に原料を溶解し、基板2を加熱しながら、噴出口から溶解した原料を基板2上に噴霧することにより、基板表面上で原料を反応させ、各層を形成した。各層の製膜条件をそれぞれ表4、5、6、7に示す。

【0040】

【表4】

(電極付きガラス板に接する SnO_2 の製膜条件)

溶媒：蒸留アルコール（甘糟化学社製アルコゾールP-9）
 原料：ジブチル錫ジアセテート（ C_4H_9 ） $_2\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_2$
 （濃度：0.05M）

基板温度：450℃
 溶液供給速度：1.00cc/秒
 噴霧時間：0.2秒
 噴霧回数：40回
 噴霧口基板間距離：35cm
 霧化圧力：0.25MPa
 キャリアガス：圧縮空気

【0041】

【表5】

(TiO_2 の製膜条件)

溶媒：2-プロパノール（ CH_3 ） $_2\text{CHOH}$
 原料：チタンイソプロポキシド $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$
 （濃度：0.05M）
 アセチルアセトン $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$
 （濃度：0.05M）

基板温度：350℃
 溶液供給速度：0.5cc/秒
 噴霧時間：0.5秒
 噴霧回数：100回
 噴霧間隔：15秒
 噴霧口基板間距離：30cm
 霧化圧力：0.25MPa
 キャリアガス：圧縮空気

30

【0042】

【表6】

(NiO の製膜条件)

溶媒：水（ H_2O ）
 原料：硝酸ニッケル $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 （濃度：0.04M）

基板温度：300℃
 溶液供給速度：0.5cc/秒
 噴霧時間：0.5秒
 噴霧回数：40回
 噴霧間隔：15秒
 噴霧口基板間距離：30cm
 霧化圧力：0.25MPa
 キャリアガス：圧縮空気

【0043】

【表7】

(第2電極 SnO_2 の製膜条件)

溶媒：蒸留水

原料：塩化第2錫 SnCl_2 (濃度：0.05M)塩酸 HCl (濃度0.027M)

基板温度：340℃

溶液供給速度：0.5cc/秒

噴霧時間：0.5秒

噴霧回数：100回

噴霧口基板間距離：30cm

霧化圧力：0.25MPa

キャリアガス：圧縮空気

【0044】②保護部材の貼着工程

上記紫外線カットフィルタ膜3を基板2上に形成後、セラミックシート5を接着剤4で第2電極層34に張りつける。

【0045】なお、セラミックシート5は、セラミック原料粉を乳化液で練って調合し、圧延成形した後、焼成して形成した。セラミックシート5の厚みは0.5mmである。なお、セラミックシート5には、2つの孔を設ける。

【0046】セラミックシート5と第2電極層34との接着工程について詳説すれば、まず、セラミックシート5上にエポキシ系樹脂接着剤を塗布し、これを第2電極層34上に圧力を加えつつ重ね合わせた。

【0047】③取出電極の取付工程

次に、セラミックシート5の一方の孔直下の層34、33、32を除去した。各層の孔の除去には、所謂ドライエッチング法を用いた。

【0048】次に、上記工程によって形成された孔の中に取出電極6、7を配置し、銀ペースト等の導電性接着剤を用いて取出電極6、7をそれぞれ第1電極層31及び第2電極層34に固定した。最後に、これらの孔内にシリコーンゴム8、9を充填し、図1に示した紫外線検出装置が完成した。

【0049】(評価及び結果) また、上記条件によって製造した紫外線検出装置1にソーラシミュレータ(山下電装株式会社製YSS-50)により、AM-1.5、140mW/cm²の疑似太陽光を透明ガラス板2側から照射し、電極6、7間に流れる電流(短絡電流)及び電圧(開放電圧)を測定した。測定結果を表8に示す。なお、電流は紫外線検出装置1の面積に略比例するため、以下では1cm²当たりの数値で示す。

【0050】

【表8】

開放電圧：	575mV
短絡光電流：	0.233mA/cm ²
暗電流：	106mA

【0051】また、上記疑似態様光を照射したときの量子効率を図6に示す。同図に示されるように、半導体層32、33は紫外域(300~400nm)において光電変換を行っており、すなわち紫外域に吸収帯を有するので、接着剤4の劣化が抑制される。

【0052】

【発明の効果】本発明の紫外線検出装置によれば、紫外線に感応する半導体材料を保護しつつも紫外線による接着剤劣化を簡易な構成で抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1実施形態に係る紫外線検出装置の斜視図である。

【図2】図1に示した紫外線検出装置のI-I矢印線断面図である。

【図3】第2実施形態に係る紫外線検出装置の平面図である。

【図4】図3に示した紫外線検出装置のI-V-I矢印線断面図である。

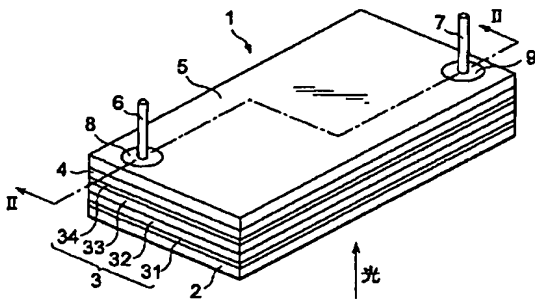
【図5】第2実施形態に係る紫外線検出装置を一部破断して示す斜視図である。

【図6】入射光波長(nm)と量子効率(%)との関係を示すグラフである。

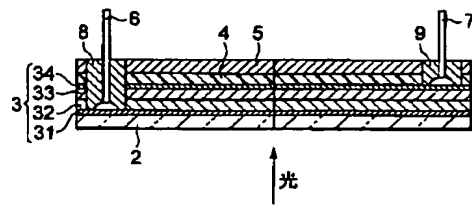
【符号の説明】

1…紫外線検出装置、2…ガラス基板、31…第1電極層、32、33…半導体材料、34…第2電極層、4…接着剤、5…保護部材。

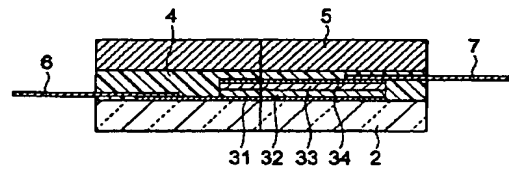
【図1】



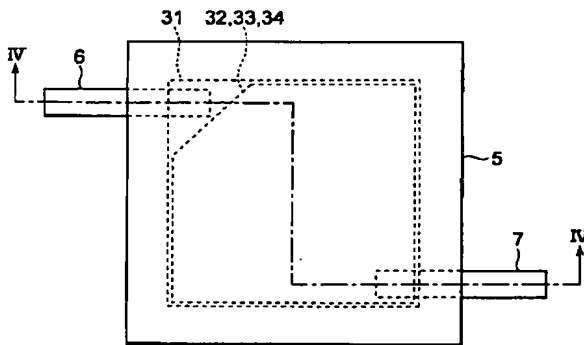
【図2】



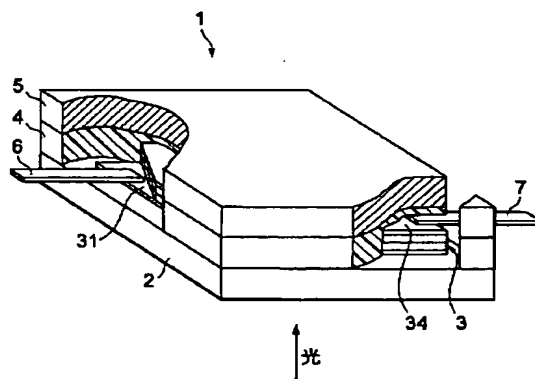
【図4】



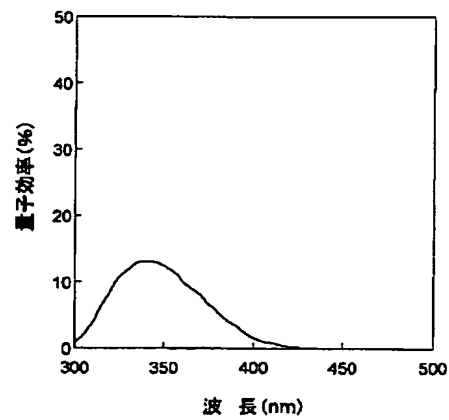
【図3】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 村中 晃憲
静岡県静岡市中吉田20番10号 スター精密
株式会社内

Fターム(参考) 5F049 M002 M001 N407 PA18 PA20
SB03 SS01 SZ12 TA13 WA05